



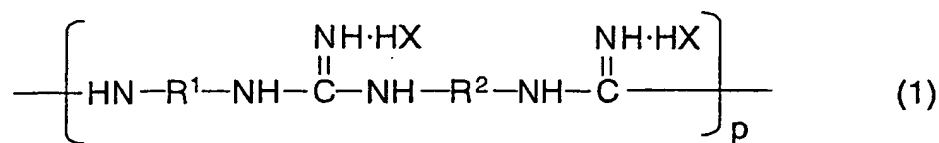
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 B41M 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/58107  (43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01831 (22) 国際出願日 2000年3月24日(24.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/86497 1999年3月29日(29.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日華化学株式会社(NICCA CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP) 〒910-8670 福井県福井市文京四丁目23番1号 Fukui, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 宮本賢一(MIYAMOTO, Kenichi)(JP/JP) 牧野公博(MAKINO, Masahiro)(JP/JP) 〒910-8670 福井県福井市文京四丁目23番1号 日華化学株式会社内 Fukui, (JP) (74) 代理人 弁理士 長谷川芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.) 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	
(54)Title: SUBSTRATE OF RECORDING (54)発明の名称 被記録材 <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <math display="block">\left[ \text{HN}-\text{R}^1-\text{NH}-\overset{\text{NH}\cdot\text{HX}}{\underset{  }{\text{C}}}-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}-\overset{\text{NH}\cdot\text{HX}}{\underset{  }{\text{C}}}- \right]_p \quad (1)</math> </div> (57) Abstract A substrate of recording, comprising a base and a polyguanidine salt of general formula (1) contained in the base wherein R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> are each independently a member selected from the group consisting of divalent aliphatic hydrocarbon groups, divalent aromatic hydrocarbon groups and divalent alicyclic hydrocarbon groups; HX is an acid selected from the group consisting of mineral acids and organic ones; and p is an integer of 1 to 250.		

(57)要約

基材と、該基材に含有されている下記一般式（１）で表されるポリグアニジン塩とを含む被記録材。



（式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、２価の脂肪族炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、および２価の脂環式炭化水素基からなる群より選ばれる基を示し、 $\text{HX}$ は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、 $p$ は１～２５０の整数を示す）

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウニー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

### 被記録材

#### 技術分野

- 5       本発明は被記録材に関し、より詳しくは、インクジェット記録方式において特に好適に用いることが可能な被記録材に関する。

#### 背景技術

- 10       近年、企業のみならず一般家庭にもパーソナルコンピュータが普及し、それに伴って情報をプリンターで印刷することが増えてきた。特に、最近はパーソナルコンピュータの性能が向上しており、大量の情報からなる画像情報も簡単に取り扱うことが可能になり、画像をフルカラーで印刷することも増えてきた。

- 15       プリンターによる印刷記録の方式としては、インクジェット記録方式、溶融熱転写記録方式、昇華転写記録方式、直接感熱記録方式などが挙げられるが、いずれの方式においても被記録材には、印字濃度が高く発色性に優れていること、印字の際に滲まないこと、印字したものが水で流れ出したり滲まないことなどの特性が要求される。

- 20       なかでも、インクの微小液滴を紙などの被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方式においては、被記録材にインクが付着したときに滲まないこと、インク付着後に被記録材が水で濡れた場合に流れ出しや滲みが起こらないことが重要である。

- 25       上記の種々の特性を満足させるために、様々な化合物を被記録材に含有させることが試みられている。例えば、ポリエチレンイミン、特開昭56-84992号公報に開示されたポリビニルピリジンの4級化物、特開昭60-49990号公報に開示されたポリアルキレンポリアミンジシアンジアミド縮合物、特開平6-92012号に開示された2級アミンとエビハロヒドリンの反応物等を被記録

材に含有させることが検討されている。

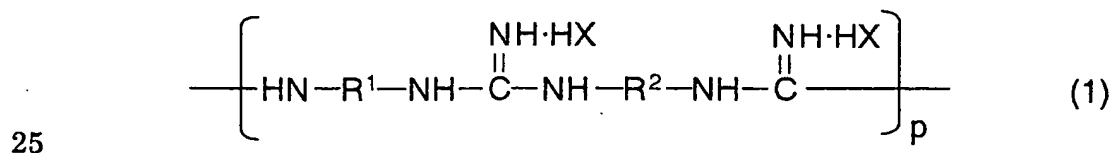
#### 発明の開示

5      しかしながら、各種印刷記録方式において要求される上記特性を全て満足する被記録材は現在のところ知られていない。特に、インクジェット記録方式においては、水溶性または水分散性の染料を含有したインクが一般的に用いられるために、上記の化合物を含有させた被記録材を印字用に用いても、インク付着時の滲みの問題、およびインク付着後の被記録材の水に対する流れ出しや滲みの問題を解決するのは困難である。

10      本発明は、このような技術的課題に鑑みてなされたものであり、印字の際にインクが滲むことがなく、印字後においてもインクが水で流れ出したり滲んだりせず、インクジェット記録方式において特に好適に用いることが可能な、被記録材を提供することを目的とする。

15      本発明者らは、上記の課題について鋭意研究を重ねた結果、基材にポリグアニジン塩を含有させることにより、印字の際にインクが滲むことがなく、印字後においてもインクが水で流れ出したり滲んだりしない被記録材が得られることを見出した。また、基材にポリグアニジン塩を含有させた被記録材は、水溶性または水分散性の染料等を含有したインクジェット記録用インクを用いて印字した場合に、インク付着時の滲み、およびインク付着後の水に対する流れ出しや滲みを特  
20      に効果的に防止することが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

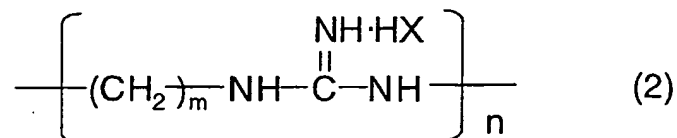
すなわち、本発明は、基材と、該基材に含有されている下記一般式（１）で表されるポリグアニジン塩とを含む被記録材を提供するものである。



（式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、２価の脂肪

族炭化水素基、2 個の芳香族炭化水素基、および 2 個の脂環式炭化水素基からなる群より選ばれる基を示し、HX は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、p は 1 ～ 250 の整数を示す)

5 本発明においては、前記ポリグアニジン塩が、下記一般式 (2) で表されるポリグアニジン塩であることが好ましい。



10 (式中、HX は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、n は 3 ～ 500 の整数、m は 2 ～ 6 の整数を示す)

また、本発明は、前記基材が、紙材、繊維材および樹脂フィルムからなる群より選ばれる少なくとも一つの基材である被記録材を提供するものである。

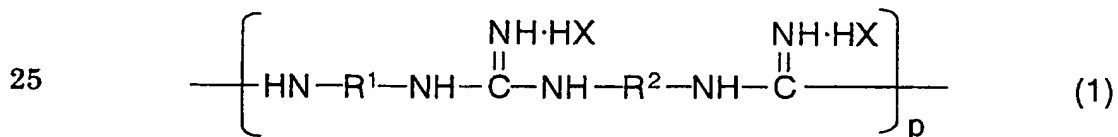
15 本発明の被記録材においては、前記基材の表面近傍に、前記ポリグアニジン塩を 1 m<sup>2</sup> あたり 0.01 ～ 10 g 含有することが好ましく、前記被記録材が、前記ポリグアニジン塩を前記被記録材全重量の 0.01 ～ 10 重量% 含有することが好ましい。

さらに、本発明は、インクジェット記録用被記録材として好適に用いられる被記録材を提供するものである。

## 20 発明を実施するための最良の形態

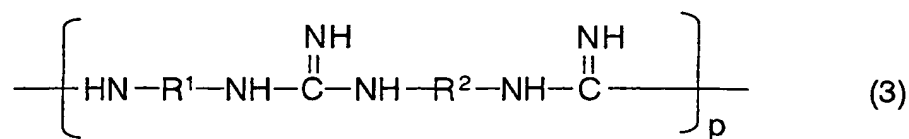
以下、本発明の好適な実施形態についてさらに詳細に説明する。

本発明の被記録材は、基材と、該基材に含有されている下記一般式 (1) で表されるポリグアニジン塩とを含むことを特徴とする。



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、および2価の脂環式炭化水素基からなる群より選ばれる基を示し、 $HX$ は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、 $p$ は1～250の整数を示す)

- 5       ここで、ポリグアニジン塩とは一般式(3)で表されるポリグアニジンと酸 $HX$ との塩を意味する。



- 10       (式中、 $R^1$ および $R^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、および2価の脂環式炭化水素基からなる群より選ばれる基を示し、 $p$ は1～250の整数を示す)

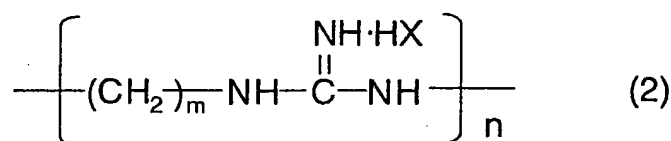
- 一般式(1)における $HX$ はグアニジンと塩を形成する酸であれば特に制限はなく、種々の公知の鉱酸または有機酸が好ましく使用できる。鉱酸として用いられるものとしては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、炭酸などが挙げられる。有機酸として用いられるものとしては、酢酸、乳酸、グルコン酸などに代表される一塩基酸；マレイン酸、フマル酸、酒石酸などに代表される多塩基酸が挙げられる。特に、本発明においては、リン酸、塩酸、乳酸の使用が好ましい。
- 15

- 一般式(1)で表されるポリグアニジン塩は、例えば、ジアミンとジイソチオシアネートの反応によりポリチオ尿素を得た後に、該ポリチオ尿素のチオ尿素基における $=S$ 基を、適当な官能基変換により $=NH$ 基に変換することにより一般式(3)で表されるポリグアニジンを得て、該ポリグアニジンを酸 $HX$ で中和することにより得ることができる。このように、一般式(1)で表されるポリグアニジン塩は重付加反応で得られることから、一般式(1)で表されるポリグアニジン塩の分子末端は、ジアミン由来のアミノ基( $-NH_2$ )、ジイソチオシアネート由来のイソチオシアネート基( $-NCS$ )、またはこれらの官能基が、上記
- 20
- 25

官能基置換反応および／または中和反応により変性されたものとなっている。

一般式（１）における  $p$  は 1～250 の整数を示すが、 $p$  は 3～250 であることが好ましい。 $p$  が 250 を超す場合は分子量が大きくなりすぎてポリグアニジン塩の取り扱いが困難になる。また、 $R^1$  および  $R^2$  としては、2 価の脂肪族炭化水素基を用いることが好ましく、炭素数が 1～12 である 2 価の脂肪族炭化水素基を用いることがより好ましい。なお、 $R^1$  および  $R^2$  は、同一でも異なっているてもよい。また、本発明において用いられるポリグアニジン塩は単独で、もしくは 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

本発明においては、一般式（１）におけるポリグアニジン塩は、下記一般式（２）で表されるポリグアニジン塩であることが好ましい。



（式中、 $\text{HX}$  は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、 $n$  は 3～500 の整数、 $m$  は 2～6 の整数を示す）

一般式（２）は、一般式（１）における  $R^1$  および  $R^2$  がともに  $-(\text{CH}_2)_m-$  である場合を表しており、例えば、 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH}_2$  なる構造を有するジアミンと、 $\text{SCN}-(\text{CH}_2)_m-\text{NCS}$  なる構造を有するジイソチオシアネートとを反応させて得られたポリチオ尿素の  $=\text{S}$  基を  $=\text{NH}$  基に変換した後に、酸  $\text{HX}$  で中和することにより得ることができる。なお、一般式（２）で表されるポリグアニジン塩はアルキレン骨格を有するために、ポリアルキレングアニジン塩と呼ぶことも可能である。また、一般式（２）における  $\text{HX}$  としては上記と同様の酸を用いることができる。

一般式（２）における  $n$  は 3～500 であることが好ましいが、 $n$  は 6～500 であることがより好ましい。 $n$  が 3 未満の場合は、インクの滲みや水に対する流れ出しの低減の程度が不十分となる傾向にある。また、 $n$  が 500 より大きい

場合は、分子量が大きくなりすぎてポリグアニジン塩の取り扱いが難しくなる傾向にある。

本発明においては、上記のポリグアニジン塩を基材に含有させる。この基材としては、紙材、繊維材または樹脂フィルムを用いることができる。

5       ここで、紙材としては、パルプからなる紙、パルプにポリエステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維が配合された紙、およびポリエステル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどのベースフィルムの上に微細孔を多数有したポリマーを積層した構造の合成紙などが挙げられる。上記の紙材は、インクジェット記録用被記録材として好適に用いられる。

10       繊維材としては、合成繊維、天然繊維、半合成繊維、天然繊維と合成繊維の複合繊維などからなる織物、編物および不織布などが挙げられる。また、熱可塑性樹脂などからなる不織布が挙げられる。

樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリオレフィンフィルムなどが挙げられる。これらのフィルムには必要に応じて表面処理を加えることができる。

15

本発明の被記録材を製造する方法は特に制限はなく、通常公知の製造方法が好ましく使用可能である。

被記録材が、パルプからなる紙、またはパルプに合成繊維が配合された紙である場合の製造法としては、例えば、パルプ繊維、またはパルプ繊維と合成繊維配合物の抄紙工程に、一般式（１）で表されるポリグアニジン塩またはその溶液を添加する方法、またはこれらの紙材の抄紙後に、一般式（１）で表されるポリグアニジン塩の溶液をコーティング、またはスプレーする方法が挙げられる。

20

被記録材が、合成紙、繊維材および樹脂フィルムである場合の製造法としては、例えば、一般式（１）で表されるポリグアニジン塩の溶液をコーティングする方法、パッディング処理する方法、スプレー処理する方法などが挙げられる。

25

また、被記録材におけるポリグアニジン塩の含有量についても特に制限はなく



、使用の目的に応じて適宜選択することは容易である。例えば、被記録材の表面積当たりに対して使用されうる量としては、 $1\text{ m}^2$ あたり $0.01\sim 10\text{ g}$ であることが好ましい。この場合において、ポリグアニジン塩は、被記録材の表面近傍に含有させることが好ましい。ここで表面近傍とは被記録材の最表面を含む領域を意味する。 $1\text{ m}^2$ あたりのポリグアニジン塩の含有量が $0.01\text{ g}$ 未満の場合、水に対する流れ出しやインクの滲みの低減の程度が十分でなくなる傾向にあり、 $10\text{ g}$ を超える場合は、被記録材の風合いが、ポリグアニジン塩を含有しないときに比べて変化する傾向にある。

また、被記録材の重量当たりに対して使用されうるポリグアニジン塩の量としては、被記録材全重量の $0.01\sim 10$ 重量%であることが好ましい。この場合において、ポリグアニジン塩は、被記録材全体に様に分布させるようにしてもよいが、基材の部位により被記録材の濃度に濃淡がつくようにしてもよい。ポリグアニジン塩の含有量が、被記録材全重量の $0.01$ 重量%未満の場合は、水に対する流れ出しやインクの滲みの低減の程度が十分でなくなる傾向にあり、 $10$ 重量%を超える場合は、被記録材の風合いが、ポリアルキレングアニジン塩を含有しないときに比べて変化する傾向にある。

本発明の被記録材には、必要に応じてさらに他の成分を含有させてもよい。例えば、従来より通常使用されているバインダーや無機顔料または有機顔料を含有させてもよい。バインダーとしては、酸化デンプン、ポリビニルアルコール等が挙げられ、無機顔料としては、軟質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン（白土）、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ等が挙げられ、有機顔料としては、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、マイクロカプセル化顔料、炭素樹脂顔料等が挙げられる。

以上説明したように、本発明の被記録材は、上記一般式（１）で表されるポリ

グアニジン塩を含むために、各種印刷方式による印刷時のインクの滲み、および印刷後の水に対する流れ出しや滲みが防止される。流れ出しや滲み防止の機構に関しては、現在のところ必ずしも明らかではないが、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基などの疎水性骨格とグアニジン骨格が交互に存在するポリグアニジン塩が、各種印刷方式において用いられるインク、またはインクが含有する染料や顔料に対して強い相互作用を及ぼしているためと考えられる。

インクジェット記録方式において用いられているインクとしては、酸性染料、塩基性染料、直接染料などの水溶性染料を水、アルコール、グリコール等の溶媒に溶解したものが多用されており、油溶性の染料や顔料などを用いたインクジェット記録方式用インクも知られている。本発明の被記録材に含まれるポリグアニジン塩は、これらの染料等との結合力に優れるため印字された箇所にインクを止めておく能力が高いと考えられ、本発明の被記録材はインクジェット記録方式において特に好適に用いることができる。

#### 15 (実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### (試験法および評価法)

被記録材にインクジェット記録用インクを付着させた後の、水によるインクの流れ出し及び滲み評価試験（以下、耐水性試験と記す）の方法、および、インクジェット記録用インクを被記録材に付着させた時の滲み性試験（以下、インク滲み性試験と記す）の方法は以下のとおりである。

耐水性試験：エプソン製インクジェットプリンター(MJ-700V2C)で黒色(BLACK)、シアン(CYAN)、マゼンタ(MAGENTA)、黄色(YELLOW)の各単色をベタ印刷した被記録材を1時間放置した後、流水に5分間浸漬し、印字部分の変化を目視で評価した。なお、黒色インクとしては品番MJ I C 2を用い、シアン、マゼンタおよ

び黄色のインクは当該3色がセットになった品番MJIC2Cを用いた。

○：印字部分が水で流されたり、滲んだりしない。

△：印字部分がやや滲む。

×：印字部分が、明らかに水で流され滲む。

- 5      インク滲み性試験：エプソン製インクジェットプリンター(MJ-700V2C)で黒色単色をドット印字した被記録材について、ルーペ（倍率50倍）でドット部分を目視観察した。

○：滲み無し。

△：やや滲み有り。

- 10      ×：滲み有り。

また、ポリマーの重量平均分子量は、東ソー（株）製のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）（品番：HLC-8120GPC）を用い、ポリオキシエチレングリコール換算による重量平均分子量を測定した。GPC溶媒は酢酸緩衝液（pH4.7）を用いた。

- 15      （合成例1）ポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩の合成

- 反応容器に1,6-ヘキサメチレンジイソチオシアネート20.0g、1,6-ヘキサメチレンジアミン11.6g及びN,N-ジメチルホルムアミド130gを仕込み、40～60℃で3時間反応させてNCS基の消失を確認した後、更に炭酸カリウム14.0gを加えて80℃に昇温し、その後ジメチル硫酸13.0gを滴下して、同温度で2時間反応させた。反応終了後、降温し、水中に反応物を投入して、得られた沈殿物を濾取し風乾した。
- 20

- 得られた固形物をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、30～40℃でアンモニアガスを導入し置換反応を行い、ポリヘキサメチレングアニジンを得た。その後、これにリン酸9.8gを加えてポリヘキサメチレングアニジンリン塩を析出させ、さらにこの析出物を少量の水に溶解し、メタノールに加えて再沈させ、濾取し乾燥した。この時得られたポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩の重
- 25

量平均分子量は1440であった。

(合成例2) ポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩の合成

反応容器に1,6-ヘキサメチレンジイソチオシアネート20.0g、1,6-ヘキサメチレンジアミン11.6g及びN,N-ジメチルホルムアミド130gを仕込み、40～60℃で4時間反応させてNCS基の消失を確認した後、更に炭酸カリウム14.0gを加えて80℃に昇温し、その後ジメチル硫酸13.0gを滴下して、同温度で2時間反応させた。反応終了後、降温し、水中に反応物を投入して、得られた沈殿物を濾取し風乾した。

得られた固形物をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、30～40℃でアンモニアガスを導入し置換反応を行い、ポリヘキサメチレングアニジンを得た。その後、これに塩酸5.5gを加えてポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩を析出させ、さらにこの析出物を少量の水に溶解し、メタノールに加えて再沈させ、濾取し乾燥した。この時得られたポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩の重量平均分子量は1240であった。

15 (合成例3) ポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩の合成

合成例1と同様に反応してポリヘキサメチレングアニジンを得た。その後、これに乳酸13.5gを加えてポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩を析出させ、さらにこの析出物を少量の水に溶解し、メタノールに加えて再沈させ、濾取し乾燥した。この時得られたポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩の重量平均分子量は1380であった。

20 (合成例4) ポリエチレングアニジンリン酸塩の合成

反応容器にエチレンジイソチオシアネート28.8g、エチレンジアミン12.0g及びN,N-ジメチルホルムアミド130gを仕込み、40～60℃で4時間反応させてNCS基の消失を確認した後、更に炭酸カリウム28.0gを加えて80℃に昇温し、その後ジメチル硫酸26.0gを滴下して、同温度で2時間反応させた。反応終了後、降温し、水中に反応物を投入して、得られた沈殿物

を濾取し風乾した。

- 得られた固形物をN，N－ジメチルホルムアミドに溶解し、30～40℃でアンモニアガスを導入し置換反応を行い、ポリエチレングアニジンを得た。その後、これにリン酸19.6gを加えてポリエチレングアニジンリン酸塩を析出させ、さらにこの析出物を少量の水に溶解し、メタノールに加えて再沈させ、濾取し乾燥した。この時得られたポリエチレングアニジンリン酸塩の重量平均分子量は1840であった。

(実施例1)

- 合成例1で得られたポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量1440）の2重量%水溶液をバーコーターを用いて上質紙に塗工した後、105℃で3分間乾燥して被記録材を作成した。このときのポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩の塗工量は、0.5g/m<sup>2</sup>であった。得られた被記録材を用いて、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。

(実施例2)

- 実施例1のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量1440）を、合成例2で得られたポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩（重量平均分子量1240）に代えた以外は実施例1と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩の塗工量は、0.5g/m<sup>2</sup>であった。

- 20 (実施例3)

- 実施例1のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量1440）を、合成例3で得られたポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩（重量平均分子量1380）に代えた以外は実施例1と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩の塗工量は、0.5g/m<sup>2</sup>であった。

(実施例4)

実施例 1 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1 4 4 0）を、合成例 4 で得られたポリエチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1 8 4 0）に代えた以外は実施例 1 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリエチレングアニジンリン酸塩の塗工量は、0.5 g/m<sup>2</sup>であった。

（比較例 1）

実施例 1 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩を、ポリエチレンイミン（重量平均分子量 1 2 0 0）に代えた以外は実施例 1 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリエチレンイミンの塗工量は、0.5 g/m<sup>2</sup>であった。

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 で得られた被記録材の、耐水性試験およびインク滲み性試験の結果を表 1 にまとめて示す。

（表 1）

	耐水性試験				インク滲み性試験
	黒色	シアン	マゼンダ	黄色	
実施例 1	○	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○
比較例 1	△	×	△	×	×

15

（実施例 5）

合成例 1 で得られたポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1 4 4 0）の 1 重量％水溶液の処理液で、ポリエステルボンジ布をパディング処理（ピックアップ＝80％）した後、105℃で3分間乾燥して被記録材を作成した。このときの、ポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩の含有量は被記録材

20

全重量の 0.8 重量%であった。得られた被記録材を用いて、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。

(実施例 6)

5 実施例 5 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1440）を、合成例 2 で得られたポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩（重量平均分子量 1240）に代えた以外は実施例 5 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩の含有量は被記録材全重量の 0.8 重量%であった。

(実施例 7)

10 実施例 5 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1440）を、合成例 3 で得られたポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩（重量平均分子量 1380）に代えた以外は実施例 5 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩の含有量は被記録材全重量の 0.8 重量%であった。

15 (実施例 8)

実施例 5 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1440）を、合成例 4 で得られたポリエチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1840）に代えた以外は実施例 5 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリエチレングアニジンリン酸塩の含有量は被記録材全重量の 0.8 重量%であった。

(比較例 2)

25 実施例 5 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1440）を、ポリエチレンイミン（重量平均分子量 1200）に代えた以外は実施例 5 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリエチレンイミンの含有量は被記録材全重量の 0.8 重量%であった。

実施例 5 ～ 8 および比較例 2 で得られた被記録材の、耐水性試験およびインク  
 しみ性試験の結果を表 2 にまとめて示す。

(表 2)

	耐水性試験				インクしみ 性試験
	黒色	シアン	マゼンダ	黄色	
実施例 5	○	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○
比較例 2	△	×	△	×	×

5

## (実施例 9)

合成例 1 で得られたポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量  
 1 4 4 0）の 2 重量％水溶液とフィルム用アンカー剤のネオステッカー 7 0 0（日  
 華化学（株）製）2 重量％との混合液を、バーコーターを用いてポリエステルフ  
 ィルムに塗工した後、1 0 5℃で 3 分間乾燥して被記録材を作成した。このとき  
 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩の塗工量は、0. 5 g/m<sup>2</sup>であった。  
 得られた被記録材を用いて、上記の耐水性試験およびインクしみ性試験を行った。

10

## (実施例 1 0)

実施例 9 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1 4 4  
 0）を、合成例 2 で得られたポリヘキサメチレングアニジン塩酸塩（重量平均分  
 子量 1 2 4 0）に代えた以外は実施例 9 と同様にして被記録材を作成し、上記の  
 耐水性試験およびインクしみ性試験を行った。なお、ポリヘキサメチレングアニ  
 ジン塩酸塩の塗工量は、0. 5 g/m<sup>2</sup>であった。

15

## (実施例 1 1)

実施例 9 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1 4 4

20



0) を、合成例 3 で得られたポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩（重量平均分子量 1380）に代えた以外は実施例 9 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリヘキサメチレングアニジン乳酸塩の塗工量は、 $0.5 \text{ g/m}^2$  であった。

5 (実施例 12)

実施例 9 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1440）を、合成例 4 で得られたポリエチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1840）に代えた以外は実施例 9 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリエチレングアニジンリン酸塩の塗工量は、 $0.5 \text{ g/m}^2$  であった。

10

(比較例 3)

実施例 9 のポリヘキサメチレングアニジンリン酸塩（重量平均分子量 1440）を、ポリエチレンイミン（重量平均分子量 1200）に代えた以外は実施例 9 と同様にして被記録材を作成し、上記の耐水性試験およびインク滲み性試験を行った。なお、ポリエチレンイミンの塗工量は、 $0.5 \text{ g/m}^2$  であった。

15

実施例 9～12 および比較例 3 で得られた被記録材の、耐水性試験およびインク滲み性試験の結果を表 3 にまとめて示す。

(表 3)

	耐水性試験				インク滲み性試験
	黒色	シアン	マゼンダ	黄色	
実施例 9	○	○	○	○	○
実施例 10	○	○	○	○	○
実施例 11	○	○	○	○	○
実施例 12	○	○	○	○	○
比較例 3	△	×	△	×	×

20

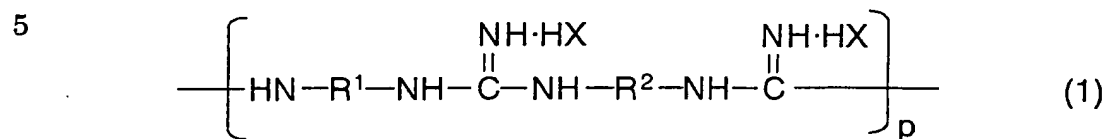
- 実施例 1 ～ 1 2 で得られた被記録材と比較例 1 ～ 3 で得られた被記録材の耐水性試験およびインク滲み性試験の結果から明らかなように、比較例の被記録材は基材が、紙材、繊維材、樹脂フィルムのいずれの場合においても、インクの耐水性が劣っており（シアンおよび黄色の耐水性が特に劣る）、インクの滲みも観察されたのに対して、本発明の被記録材は、基材が、紙材、繊維材、樹脂フィルムのいずれの場合においても、黒色、シアン、マゼンタ、黄色の各色のインクに対して耐水性に優れ、インクの滲みも観察されなかった。

#### 産業上の利用可能性

- 10 以上説明したように、本発明によれば、印字の際にインクが滲むことがなく、印字後においてもインクが水で流れ出したり滲んだりせず、インクジェット記録方式において特に好適に用いることが可能な、被記録材を提供することが可能となる。

## 請求の範囲

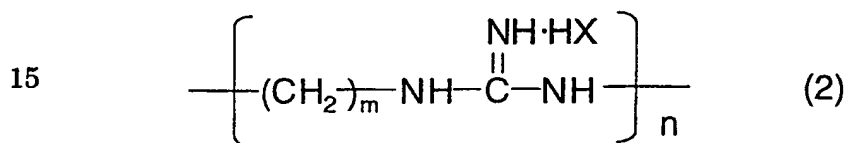
1. 基材と、該基材に含有されている下記一般式(1)で表されるポリグアニジン塩とを含む被記録材。



(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、および2価の脂環式炭化水素基からなる群より選ばれる基を示し、 $\text{HX}$ は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、 $p$ は1~250の整数を示す)

10

2. 前記ポリグアニジン塩が、下記一般式(2)で表されるポリグアニジン塩である請求の範囲第1項記載の被記録材。



(式中、 $\text{HX}$ は鉱酸および有機酸からなる群より選ばれる酸を示し、 $n$ は3~500の整数、 $m$ は2~6の整数を示す)

3. 前記基材が、紙材、繊維材および樹脂フィルムからなる群より選ばれる少なくとも一つの基材である請求の範囲第1項記載の被記録材。

20

4. 前記基材の表面近傍に、前記ポリグアニジン塩を $1\text{ m}^2$ あたり0.01~10g含有する請求の範囲第1項記載の被記録材。

5. 前記被記録材が、前記ポリグアニジン塩を前記被記録材全重量の0.01~10重量%含有する請求の範囲第1項記載の被記録材。

25 6. 前記被記録材が、インクジェット記録用被記録材である請求の範囲第1項記載の被記録材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/00 -5/40, D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (Guanid\*Inkjet)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4746403, A (ARMSTRONG WORLD IND INC), 24 May, 1988 (24.05.88), Column 2, line 64 to Column 3, line 29 & JP, 61-291471, A page 4, lower right column, line 14 to page 5, upper right column, line 6 & GB, 2176133, A & BE, 904889, A & DE, 3617901, A & AU, 8657920, A & FR, 2583679, A & NL, 8601455, A & SE, 8602581, A & LU, 86447, A & DK, 8602704, A & CH, 671417, A & IT, 1204383, B	1-6
A	JP, 9-254529, A (Oji Paper Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30.09.97), Claims; Par. Nos. [0014], [0021] to [0026] (Family: none)	1-6
A	JP, 9-1922, A (Konica Corporation), 07 January, 1997 (07.01.97), Claim 1; Par. No. [0031] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
20 June, 2000 (20.06.00)

Date of mailing of the international search report  
27 June, 2000 (27.06.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01831

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5342688, A (MINNESOTA MINING & MFG CO), 30 August, 1994 (30.08.94), Claims & JP, 8-508453, A Claims & JP, 8-507730, A Claims & EP, 688265, A1 & EP, 688266, A1 & EP, 688267, A1 & WO, 94/20304, A1 & WO, 94/20305, A1 & WO, 94/20306, A1 & AU, 9461308, A & AU, 9464060, A & AU, 9464061, A & DE, 69403639, E & DE, 69403640, E & CN, 1119003, A & CN, 1119004, A & CN, 1119005, A & SG, 48319, A1 & DE, 69411896, E & MX, 185442, B & ES, 2120613, T3	1-6

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01831

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00-5/40、D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (Guanid\*Inkjet)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4746403, A (ARMSTRONG WORLD IND INC) 24. 5月. 1988 (24. 05. 88) 第2欄第64行-第3欄第29行 & JP, 61-291471, A 第4頁右下欄第14行-第5頁右上欄第6行 & GB, 2176133, A & BE, 904889, A & DE, 3617901, A & AU, 8657920, A & FR, 2583679, A & NL, 8601455, A & SE, 8602581, A & LU, 86447, A & DK, 8602704, A & CH, 671417, A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 史郎 印

2H

8006

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& IT, 1 2 0 4 3 8 3, B	
A	JP, 9-254529, A (王子製紙株式会社) 30. 9月. 1997 (30. 09. 97) 特許請求の範囲, [0014], [0021]-[0026] (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 9-1922, A (コニカ株式会社) 7. 1月. 1997 (07. 01. 97) 特許請求の範囲の請求項1, [0031] (ファミリーなし)	1-6
A	US, 5342688, A (MINNESOTA MINING & MFG CO) 30. 8月. 1994 (30. 08. 94) 特許請求の範囲 & JP, 8-508453, A 特許請求の範囲 & JP, 8-507730, A 特許請求の範囲 & EP, 688265, A1      & EP, 688266, A1 & EP, 688267, A1      & WO, 94/20304, A1 & WO, 94/20305, A1      & WO, 94/20306, A1 & AU, 9461308, A      & AU, 9464060, A & AU, 9464061, A      & DE, 69403639, E & DE, 69403640, E      & CN, 1119003, A & CN, 1119004, A      & CN, 1119005, A & SG, 48319, A1      & DE, 69411896, E & MX, 185442, B      & ES, 2120613, T3	1-6